

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-300923

(43)Date of publication of application : 21.10.2003

(51)Int.Cl.

C07C 39/12  
C07C 39/17  
C07C 39/367

(21)Application number : 2002-105282

(71)Applicant : HONSHU CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.2002

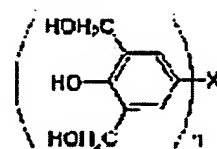
(72)Inventor : MATSUISHI KAZUYA  
ONO TAKAYUKI  
SHIOMI TAIICHI

## (54) HYDROXYMETHYL-SUBSTITUTED POLYHYDRIC PHENOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new hydroxymethyl-substituted polyhydric phenol that bears two hydroxymethyl groups on each phenol nucleus as substituents.

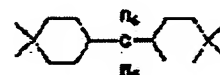
SOLUTION: The hydroxymethyl-substituted polyhydric phenol is represented by general formula (I) [wherein X is a divalent group (a) represented by general formula (II) (wherein R1, R2, R3 and R4 are individually independent H or a 1-4C alkyl) or a tetravalent group (b) represented by general formula (III) (wherein R5 and R6 are independently H or a 1-4C alkyl) or a divalent group (c) represented by general formula (IV) (wherein R7 and R8 are independently H or monofluoromethyl, difluoromethyl or trifluoromethyl where R7 and R8 are never H simultaneously); when X is a divalent group (a), n is 2; when X is a tetravalent group (b), n is 4; when X is a divalent group (c), n is 2].



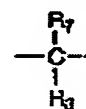
(I)



(II)



(III)



(IV)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-300923

(P2003-300923A)

(43)公開日 平成15年10月21日(2003. 10. 21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 7 C 39/12		C 0 7 C 39/12	4 H 0 0 6
39/17		39/17	
39/367		39/367	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-105282(P2002-105282)

(22)出願日 平成14年 4 月 8 日(2002. 4. 8)

(71)出願人 000243272

本州化学工業株式会社

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 松石 和也

和歌山市小雑賀二丁目 5 番115号 本州化

学工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 大野 貴之

和歌山市小雑賀二丁目 5 番115号 本州化

学工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

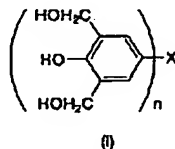
(54)【発明の名称】 ヒドロキシメチル置換多官能フェノール類

(57)【要約】

【課題】フェノール核上に2つのヒドロキシメチル基を核置換基として有する新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類を提供する。

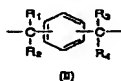
【解決手段】一般式 (I)

【化1】



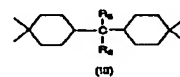
(式中、Xは、(a) 一般式 (II)

【化2】



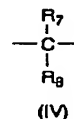
(式中、R1、R2、R3 及びR4 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を示す。) で表される2価基 (a)、(b) 一般式 (III)

【化3】



(式中、R5 及びR6 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を示す。) で表される4価基 (b)、又は (c) 一般式 (IV)

【化4】

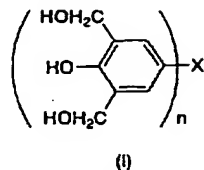


(式中、R7 及びR8 はそれぞれ独立して水素原子、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基又はトリフルオロメチル基を示す。但し、R7 及びR8 は同時に水素原子であることはない。) で表される2価基 (c) を示し、Xが2価基 (a) であるとき、nは2であり、Xが4価基 (b) であるとき、nは4であり、Xが2価基 (c) であるとき、nは2である。) で表されるヒドロキシメチル置換多官能フェノール類。

## 【特許請求の範囲】

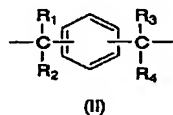
## 【請求項 1】 一般式 (I)

## 【化 1】



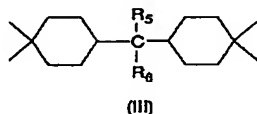
(式中、Xは、(a) 一般式 (II)

## 【化 2】



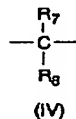
(式中、R1、R2、R3 及び R4 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を示す。) で表される 2 価基 (a)、(b) 一般式 (III)

## 【化 3】



(式中、R5 及び R6 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を示す。) で表される 4 価基 (b)、又は (c) 一般式 (IV)

## 【化 4】



(式中、R7 及び R8 はそれぞれ独立して水素原子、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基又はトリフルオロメチル基を示す。但し、R7 及び R8 は同時に水素原子であることはない。) で表される 2 価基 (c) を示し、X が 2 価基 (a) であるとき、n は 2 であり、X が 4 価基 (b) であるとき、n は 4 であり、X が 2 価基 (c) であるとき、n は 2 である。) で表されるヒドロキシメチル置換多官能フェノール類。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1つのフェノール核が2つのヒドロキシメチル基を核置換基として有する新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類に関する。このような化合物は、フェノール樹脂等の改質剤やフォトレジスト原料のほか、フェノール類との反応によって種々のポリフェノール化合物を製造するための原料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ヒドロキシメチル基を核置換基として有するビスフェノール化合物として、例えば、特開

(2)

昭53-71044公報には、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)メタンが記載されている。また、特開平8-277235号公報には、フェノール類に反応させて、ポリフェノール類を製造するための中間原料として、3,3',5,5'-テトラヒドロキシメチル-4,4'-ジフェノールが記載されている。

【0003】 上述したようなヒドロキシメチル基を核置換基として有するビスフェノール化合物のなかで、対称中心位置にベンゼン環のような芳香環やシクロヘキサン環のようなシクロアルカン環を有する多官能フェノール類は、高い融点を有し、また、これを原料として得られるポリフェノール化合物は、耐熱性にすぐれることが期待される。また、分子の対称中心位置にフッ素置換アルキレン基を有する多官能フェノール類は、フェノール樹脂の撥水性を高める等の改質に用いることができることが期待される。

【0004】 しかしながら、2つのヒドロキシメチル基を核置換基として有するフェノール核を分子内に2つ乃至4つ有し、分子の対称中心位置にベンゼン環、シクロヘキサン環又はフッ素置換アルキレン基を有するヒドロキシメチル置換多官能フェノール類は、従来、知られていない。

## 【0005】

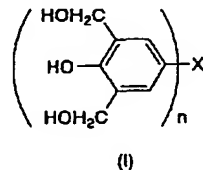
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のヒドロキシメチル基を核置換基として有するヒドロキシメチル置換多官能フェノール類における上述したような状況に鑑みてなされたものであって、2つのヒドロキシメチル基を核置換基として有するフェノール核を分子内に2つ乃至4つ有し、分子の対称中心位置にベンゼン環、シクロヘキサン環又はフッ素置換アルキレン基を有する新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、一般式 (I)

## 【0007】

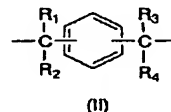
## 【化 5】



【0008】 (式中、Xは、(a) 一般式 (II)

## 【0009】

## 【化 6】

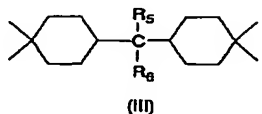


3

【0010】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及びR<sub>4</sub> はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を示す。)で表される2価基(a)、(b)一般式(II)

【0011】

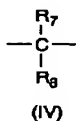
【化7】



【0012】(式中、R<sub>5</sub> 及びR<sub>6</sub> はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を示す。)で表される4価基(b)、又は(c)一般式(IV)

【0013】

【化8】



【0014】(式中、R<sub>7</sub> 及びR<sub>8</sub> はそれぞれ独立して水素原子、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基又はトリフルオロメチル基を示す。但し、R<sub>7</sub> 及びR<sub>8</sub> は同時に水素原子であることはない。)で表される2価基(c)を示し、Xが2価基(a)であるとき、nは2であり、Xが4価基(b)であるとき、nは4であり、Xが2価基(c)であるとき、nは2である。)で表されるヒドロキシメチル置換多官能フェノール類が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明による新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類の第1は、前記一般式

(I)において、Xが前記一般式(II)で表される2価基(a)であるものである。この2価基(a)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及びR<sub>4</sub> が炭素原子数1～4のアルキル基であるとき、そのようなアルキル基の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基を挙げることができる。これらのアルキル基のなかで、プロピル基とブチル基は直鎖状でも、分岐鎖状であってもよい。

【0016】従って、前記一般式(II)で表される2価基(a)の具体例として、例えば、1, 4-フェニレンビス(メチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-エチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-プロピリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-ブチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(2-メチル-1-プロピリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-ペンチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(3-メチル-1-ブチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(2, 2-ジメチル-1-プロピリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、1, 4-フェニレン

4

ンビス(1-メチルプロピリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-メチルブチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-メチルペンチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-エチルプロピリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-エチルブチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-エチルペンチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-プロピルブチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-イソプロピル-2-メチルプロピリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-プロピルペンチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-ブチルペンチリデン)基、1, 4-フェニレンビス(1-t-ブチル-2, 2-ジメチルプロピリデン)基、1, 3-フェニレンビス(メチリデン)基、1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、1, 3-フェニレンビス(1-エチルプロピリデン)基、1, 3-フェニレンビス(1-プロピルブチリデン)基、1, 3-フェニレンビス(1-ブチルペンチリデン)基等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0017】従って、本発明による新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類の第1の具体例として、例えば、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(メチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-エチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-プロピリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-ブチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-ペンチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-エチルプロピリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-プロピルブチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-ブチルペンチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(メチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-エチルプロピリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-プロピルブチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-ブチルペンチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)等を挙げることができる。

る。

【0018】本発明による新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類の第2は、前記一般式(I)において、Xが前記一般式(II)で表される4価基(b)であるものである。この4価基(b)において、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>が炭素原子数1~4のアルキル基であるとき、そのようなアルキル基の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基を挙げることができる。これらのアルキル基のなかで、プロピル基とブチル基は直鎖状でも、分岐鎖状であってもよい。

【0019】従って、前記一般式(II)で表される4価基(b)の具体例として、例えば、メチリデン基、1-エチリデン基、1-プロピリデン基、1-ブチリデン基、2-メチル-1-プロピリデン基、1-ペンチリデン基、3-メチル-1-ブチリリデン基、2, 2-ジメチル-1-プロピリデン基、1-メチルエチリデン基、1-メチルプロピリデン基、1-メチルブチリデン基、1-メチルペンチリデン基、1-エチルプロピリデン基、1-エチルブチリデン基、1-エチルペンチリデン基、1-プロピルブチリデン基、1-イソプロピル-2-メチルプロピリデン基、1-プロピルペンチリデン基、1-ブチルペンチリデン基、1-t-ブチル-2, 2-ジメチルプロピリデン基等を挙げることができる。

【0020】従って、本発明による新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類の第2の具体例として、例えば、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]メタン、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]エタン、2, 2-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]プロパン、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]-1-メチルプロパン、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]-1-エチルプロパン、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]-1-プロピルブタン、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]-1-イソプロピル-2-メチルプロパン、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]-1-ブチルペンタン、1, 1-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]-1-t-ブチル-2, 2-ジメチルプロパン等を挙げることができる。

【0021】更に、本発明による新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類の第3は、前記一般式(I)

において、Xが前記一般式(IV)で表される2価基

(c)であるものである。この2価基(c)において、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基又はトリフルオロメチル基を示す。但し、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は同時に水素原子であることはない。

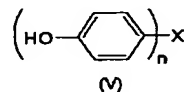
【0022】従って、前記2価基(c)の具体例として、例えば、2-フロロエチリデン基、2-ジフロロエチリデン基、2-トリフロロエチリデン基、1-フロロメチル-2-フロロエチリデン基、1-フロロメチル-2-ジフロロエチリデン基、1-ジフロロメチル-2-ジフロロエチリデン基、1-トリフロロメチル-2-トリフロロエチリデン等を挙げることができる。

【0023】従って、本発明による新規なヒドロキシメチル置換多官能フェノール類の第3の具体例として、例えば、4, 4'-(2-フロロエチリデン)ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-(2-ジフロロエチリデン)ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-(2-トリフロロエチリデン)ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-(1-フロロメチル-2-フロロエチリデン)ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-(1-ジフロロメチル-2-ジフロロエチリデン)ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)、4, 4'-(1-トリフロロメチル-2-トリフロロエチリデン)ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)等を挙げることができる。

【0024】このような前記一般式(I)で表される本発明によるヒドロキシメチル置換多官能フェノール類は、塩基性触媒の存在下、水か、又は水と有機溶媒との混合溶媒中にて、下記一般式(V)

【0025】

【化9】



【0026】(式中、X及びnは前記と同じである。)で表される多価フェノール化合物に、目的物1モル部の有するヒドロキシメチル基1モル部当たり、ホルムアルデヒド1~10モル部、好ましくは、1.5~5モル部を反応させた後、得られた反応生成物を中和することによって得ることができる。

【0027】この反応において、上記多価フェノール化合物に、目的物1モル部が有するヒドロキシメチル基1モル部当たり、ホルムアルデヒドを10モル部を越えて用いるときは、ホルムアルデヒドが反応における理論量を大幅に上回ることとなり、プロセス経済性が低下する。他方、上記多価フェノール化合物に、目的物1モル部が有するヒドロキシメチル基1モル部当たり、ホルムアルデヒドを1モル部よりも少ない量にて用いるとき

は、モノヒドロキシメチル基置換体又は未反応のビスフェノール類が多量に残るので好ましくない。

【0028】上述した製造方法において、ホルムアルデヒドとしては、市販のホルマリン水溶液をそのまま利用できるほか、水存在下において、ホルムアルデヒドと同様に作用するパラホルムアルデヒドやトリオキサンも用いることができるが、これらのうちでは、ホルマリンを用いることが好ましい。

【0029】上記塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物や酢酸塩、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化マグネシウム等の2価金属、好ましくは、アルカリ土類金属の水酸化物や酢酸塩、ピリジン、トリメチルアミン、トリブチルアミン等の第3級アミン類等を挙げることができる。これらのなかでは、特に、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等が好ましく用いられる。

【0030】本発明においては、このような塩基性触媒は、上記多価フェノール化合物の水酸基に対して、0.1～5倍当量、好ましくは、0.1～2倍当量の範囲で用いられる。塩基性触媒の使用量が上記多価フェノール化合物の水酸基量に対して、5倍当量を越えるときは、反応系の塩基性触媒の量が不必要に過剰となり、反応終了後、反応系を酸性にして、反応生成物を析出させて回収するのに、不必要に多量の酸を必要とするので好ましくない。

【0031】本発明において、塩基性触媒の存在下、上記多価フェノール化合物とホルムアルデヒドとの反応は、通常、水溶媒か、又は水と有機溶媒との混合溶媒中で行われる。溶媒は、原料である上記多価フェノール化合物に対して、重量比で、通常、1～5倍、好ましくは、2～3倍程度の範囲で用いられる。

【0032】上記有機溶媒としては、前記塩基性触媒と原料である上記多価フェノール化合物の混合溶媒への溶解性を損なわない範囲において、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、カルピトール等のアルコール性溶媒や、また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の水溶性の有機溶媒が用いられる。

【0033】上記反応は、通常、0～60℃、好ましくは、30～50℃の範囲の温度にて、通常、1～72時間、好ましくは、4～16時間程度にわたって行われる。反応温度が60℃よりも高いときは、前述したような高分子量物等、種々の望ましくない副生物が多量に生成する。

【0034】塩基性触媒の存在下、上記多価フェノール化合物とホルムアルデヒドとの縮合反応において、得ら

れる反応生成物は、多価フェノール化合物の両端の芳香核へのヒドロキシメチル基付加体の混合物である。これらは、用いた塩基性触媒の量に応じて、反応混合物中にその一部又はすべてがアルカリ塩として存在している。反応に用いる水溶媒又は混合溶媒中のアルコール等の有機溶媒の種類や混合割合、用いる溶媒の量、用いる塩基性触媒の種類や量等の条件によって異なるが、一般的には、反応は、溶液反応である。

【0035】そこで、本発明によれば、得られた反応混合物から目的とする反応生成物を分離回収するために、反応終了後、得られた反応混合物を冷却し、抽出溶媒として、芳香族炭化水素類、脂肪族アルコール類、脂肪族ケトン類、エステル類等の水と混合しない有機溶媒や、これらの混合物を反応混合物に加えた後、これに有機酸、無機酸等の酸性化合物や、或いはそれらの水溶液を加えて、反応混合物全体を中和処理し、水層を分離して、反応生成物を有機層に抽出する。次いで、このようにして得られた有機層を、必要により、濃縮した後、冷却し、かくして、析出した固形分を濾過することによって、目的とするヒドロキシメチル置換多官能フェノール類を得ることができる。

【0036】また、本発明によれば、反応混合物を中和した後、これに抽出溶媒を加えてもよい。特に、本発明によれば、反応終了後、得られた反応混合物の中和の初期に反応混合物から分離する不純物を上記抽出溶媒にて予め抽出除去した後、水層から反応生成物を上記抽出溶媒を用いて有機層に抽出し、この有機層を上記したように処理すれば、一層高純度の目的物を得ることができる。

【0037】本発明において、上記抽出溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、n-ブタノール等の脂肪族アルコール、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等を挙げることができる。これら抽出溶媒は、単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

【0038】上記中和処理に用いる酸性化合物のうち、有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸等を挙げることができ、また、無機酸としては、例えば、硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、塩酸等を挙げることができる。これらのなかでは、経済性や操作性の面から、特に、塩酸又は硫酸が最も好ましく用いられる。

【0039】上述したような方法によって得られる本発明による化合物は、通常、常温で固体であり、種々の用途に有利に用いることができる。特に、本発明による化合物は、フォトレジスト原料として有用であり、また、これを原料として、更に、これにフェノール性化合物を反応させることによって、ポリフェノール化合物に誘導することができる。これ以外にも、本発明による化合物

は、ノボラック型フェノール樹脂の分子量伸長のための配合剤や、注型用や粉体塗料用等のエポキシ樹脂の硬化剤等としても有用である。これらの用途においては、いずれもヒドロキシメチル基が反応することによって、有用性を発現する。

#### 【0040】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 【0041】実施例1

(4, 4' - [1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)の製造)

4, 4' - [1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール 51.9 g (0.15モル) と水酸化リチウム 10.8 g (0.45モル) 及び純水 176 g を四つ口フラスコに仕込み、室温で10分攪拌した。得られた溶液の温度を40℃に保ちながら、これに35%ホルムアルデヒド水溶液 154 g (1.80モル) を2時間かけて滴下して反応させ、その後、同じ温

度で更に20時間反応させた。

【0042】反応終了後、得られた反応混合物(溶液) \*

$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
1.58	s	12	b
4.52	s	8	d
5.24	s	4	e
7.05	s	4	c
7.08	s	4	a
8.40	s	2	f

#### 【0046】実施例2

(4, 4' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)の製造)

4, 4' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール 69.2 g (0.20モル) と16%水酸化ナトリウム水溶液 150 g (0.60モル) 及びメタノール 34.6 g を四つ口フラスコに仕込み、室温で10分攪拌した。得られた溶液の温度を30℃に保ちながら、これに35%ホルムアルデヒド水溶液 205.7 g (2.4モル) を2時間かけて滴下して反応させ、その後、同じ温度で、更に7時間反応させた。

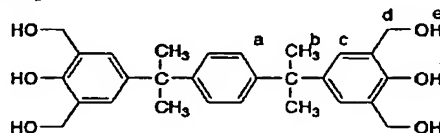
【0047】反応終了後、得られた反応混合物(溶液)に16%硫酸を加えて中和した後、更に、n-ブチルアルコールを加え、反応生成物を溶解させた。この後、水層を分離し、得られた油層を水洗し、このようにして得られた油層から蒸留により溶媒を留去して、目的物の粗製品 131 g (高速液体クロマトグラフィーによる純度

\*に16%硫酸を加えて中和した後、更に、n-ブチルアルコールを加え、反応生成物を溶解させた。この後、水層を分離し、得られた油層を水洗し、このようにして得られた油層から蒸留により溶媒を留去して、目的物の粗製品 77.2 g (高速液体クロマトグラフィーによる純度 63.5%) を淡黄褐色溶液として得た。これを更にカラムクロマトグラフィーにて精製して、目的とする 4, 4' - [1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)を純度 98% の白色固体として得た。

【0043】質量分析(LC-MS/AP): 466  
プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz、溶媒DMSO):

#### 【0044】

#### 【化10】



#### 【0045】

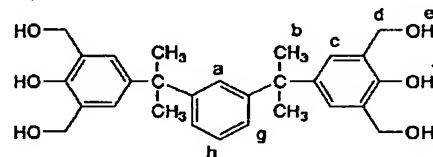
#### 【表1】

83.6%) を淡黄色溶液として得た。これを更にカラムクロマトグラフィーにて精製して、目的とする 4, 4' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(3, 5-ジヒドロキシメチルフェノール)を純度 98% の淡褐色溶液として得た。

【0048】質量分析(LC-MS/AP): 466  
プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz、溶媒DMSO):

#### 【0049】

#### 【化11】



#### 【0050】

#### 【表2】



11

12

$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
1.56	s	12	b
4.52	s	8	d
5.26	s	4	e
6.94	d	2	g
7.01	s	4	c
7.11	t	1	h
7.22	s	1	a
8.40	s	2	f

## 【0051】実施例3

(2, 2-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]プロパンの製造)

2, 2-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシフェニル)]プロパン86.4g(0.15モル)と16%水酸化ナトリウム水溶液225g(0.9モル)を四つ口フラスコに仕込み、室温で10分攪拌した。得られた溶液の温度を20℃に保ちながら、これに35%ホルムアルデヒド水溶液321.4g(3.75モル)を約1.7時間かけて滴下して反応させ、その後、同じ温度で、更に16.5時間反応させた。

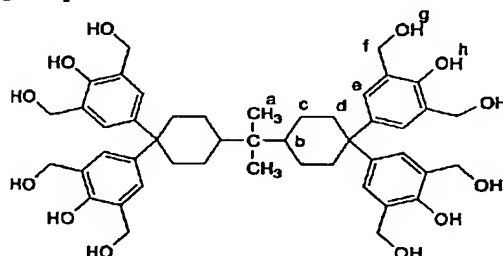
【0052】反応終了後、得られた反応混合物(溶液)に16%硫酸を加えて中和した後、更に、メチルエチルケトンを加え、反応生成物を溶解させた。次いで、水層を分離し、得られた油層を水洗し、このようにして得られた油層から蒸留により溶媒を留去して、目的物の粗製品90g(高速液体クロマトグラフィーによる純度57.1%)を白色固体として得た。これをメタノールに溶解させた後、カラムクロマトグラフィーにて精製し \*

\*て、目的とする2, 2-ビス[4, 4-シクロヘキシリデンビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル)]プロパンを純度93%の白色固体として得た。

【0053】質量分析(LC-MS/AP): 816  
プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz、溶媒DMSO):

【0054】

【化12】



【0055】

【表3】

$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
0.47	s	6	a
1.09	t	4	c
1.33	t	2	b
1.53	d	4	c
1.69	t	4	d
2.69	d	4	d
4.46-4.53	d	16	f
5.19-5.27	t	8	g
6.99 } 7.13 }	s	8	e
8.30 } 8.34 }	s	4	h

## 【0056】実施例4

50 (4, 4' - (1-トリフロロメチル-2-トリフロロ

13

エチリデン)ビス(3,5-ジヒドロキシメチルフェノール)の製造)

4,4'-(1-トリフロロメチル-2-トリフロロエチリデン)ビスフェノール168g(0.5モル)と20%水酸化カリウム水溶液280.3g(1.0モル)を四つ口フラスコに仕込み、室温で10分攪拌した。得られた溶液の温度を50℃に保ちながら、これに35%ホルムアルデヒド水溶液342.9g(4.0モル)を約1.5時間かけて滴下して反応させ、その後、同じ温度で、更に14.5時間反応させた。

【0057】反応終了後、得られた反応混合物(溶液)に16%硫酸を加えて中和した後、更に、メチルイソブチルケトンを加え、反応生成物を溶解させた。この後、水層を分離し、得られた油層を水洗し、このようにして得られた油層を蒸留して、濃縮物を得た。この濃縮物にトルエンとメタノールを加え、再結晶した後、濾過、乾

14

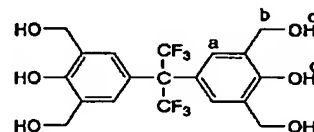
燥して、目的とする4,4'-(1-トリフロロメチル-2-トリフロロエチリデン)ビス(3,5-ジヒドロキシメチルフェノール)の精製品125g(高速液体クロマトグラフィーによる純度94.1%)を白色固体として得た。融点:155.2℃

【0058】質量分析(LC-MS/AP):456

プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz、溶媒DMSO):

【0059】

10 【化13】



【0060】

【表4】

$\delta$ (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
4.54	s	8	b
5.36	s	4	c
7.20	s	4	a
8.91	s	2	d

フロントページの続き

(72)発明者 塩見 泰一

和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB84 FC22 FC52 FE11  
FE13 FE71 FE74